

SILICON-MODIFIED VULCANIZATION ASSISTANT AND ITS PREPARATION

Patent Number: JP3014838

Publication date: 1991-01-23

Inventor(s): KONNO HIROKI; others: 03

Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD

Requested Patent: JP3014838

Application Number: JP19900078251 19900327

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G77/388; C08L27/12; C08L83/04; C08L101/00

EC Classification:

Equivalents: JP1898029C, JP6023256B

Abstract

PURPOSE: To prepare a silicone-modified vulcanization assistant which gives a vulcanizate with a significantly increased elongation and is useful as a vulcanization assistant for a peroxide-vulcanizing fluororubber and silicone rubber by using an organopolysiloxane substd. with a specific (iso)cyanurate group as the assistant.

CONSTITUTION: An organopolysiloxane which contains $[R<1>2SiO_2/2]$ units and/or $[R<1>3SiO_1/2]$ units [wherein $R<1>$ is H or 1-21C (substd.) monovalent hydrocarbon group] and in which at least two $R<1>$ groups are substd. with at least two (iso) cyanurate groups selected from the group consisting of org. nitrogen groups of formulas I to VI [wherein $R<3>$ is CH₂, CF(CF₃)CH₂, or (CF₂)₅-OCH₂] is used as a vulcanization assistant.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-14838

⑬ Int. Cl.

C 08 G 77/388
C 08 L 27/12
83/04

識別記号

NUF
LFG
LRZ

府内整理番号

6609-4 J
7445-4 J
6609-4 J *

⑭ 公開 平成3年(1991)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全17頁)

⑮ 発明の名称 シリコーン変性加硫助剤及びその製造方法

⑯ 特願 平2-78251

⑰ 出願 平2(1990)3月27日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)3月28日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-77719

⑱ 発明者 紺野 宏樹 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑲ 発明者 山本 靖 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑳ 発明者 福島 基夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

㉑ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉒ 代理人 弁理士 小島 隆司 外1名

最終頁に続く

明 朝 事

I. 発明の名称

シリコーン変性加硫助剤及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

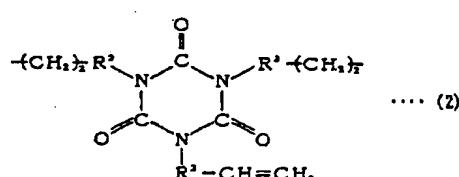
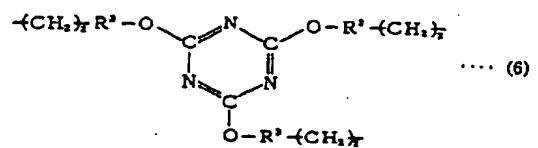
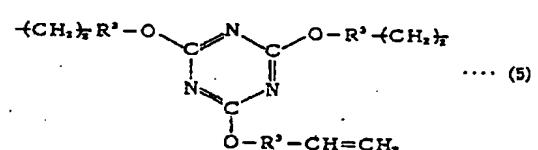
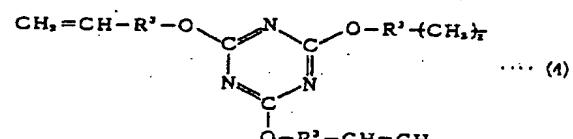
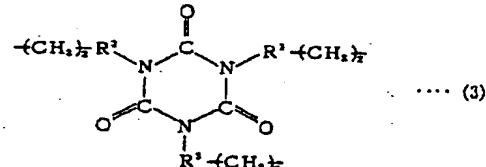
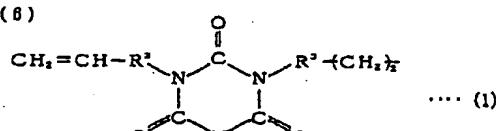
1. $(R^1, SiO_{1/2})$ 単位及び/又は $(R^1, SiO_{1/2})$ 単位

（ここに、 R^1 は水素原子又は炭素数1~21の非置換もしくは置換1価炭化水素基である。）

を含有するオルガノポリシロキサンにおいて、1

分子中の少なくとも2個以上の R^1 が下記式(1)

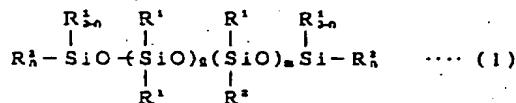
~(8)



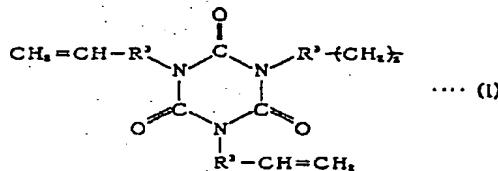
(R³は-C_nH_n、-基、-CF₂CH₂-基又は-(CF₂)_mOCH₂-基を示す。)

で示される含窒素有機基から選ばれる1種又は2種以上のイソシアヌレート基あるいはシアヌレート基で置換されたオルガノポリシロキサンからなることを特徴とするシリコーン変性加硫助剤。

2. 下記一般式(1)



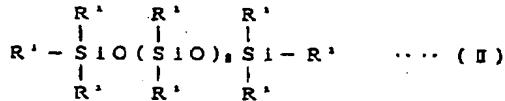
[ここに、R¹は水素原子又は炭素数1~21の非置換もしくは置換1価炭化水素基であり、R²は下記式(1)又は(4)



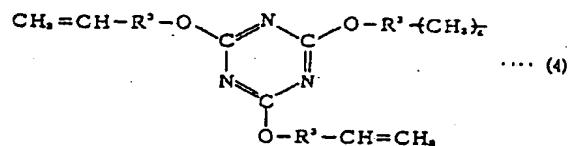
とする請求項1記載のシリコーン変性加硫助剤の製造方法。

4. 請求項3記載のジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシアヌレート基含有クロロシランの加水分解により得られるシロキサンと主鎖がR₂ⁿSiO単位(但し、R²は水素原子又は炭素数1~12の非置換もしくは置換1価炭化水素基である。)からなるシロキサンとを塩基性触媒の存在下に反応させて再平衡化処理することを特徴とするシリコーン変性加硫助剤の製造方法。

5. トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体と下記一般式(II)



(但し、式中R¹は水素原子又は炭素数1~21の非置換もしくは置換1価炭化水素基であるが、(II)式においてR¹のうち少なくとも2個は水素原子であり、mは0~50の整数である。)



(R³は-C_nH_n、-基、-CF₂CH₂-基又は-(CF₂)_mOCH₂-基を示す。)で示される含窒素有機基である。また、nは0~50の整数、mは0~50の整数、nは0、1又は2である。]で示される1分子中にアリルイソシアヌレート基又はアリルシアヌレート基を少なくとも2個以上有するオルガノポリシロキサンからなることを特徴とする請求項1に記載のシリコーン変性加硫助剤。

3. トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体とジメチルクロロシラン又はメチルジクロロシランとを白金族触媒の存在下に反応させることにより得られるジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシアヌレート基含有クロロシランを加水分解することを特徴

で示されるシロキサンとを白金族触媒の存在下に反応させることを特徴とする請求項1記載のシリコーン変性加硫助剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、パーオキサイド加硫型のフッ素ゴムやシリコーンゴムの加硫助剤として好適に使用できるシリコーン変性加硫助剤及びその製造方法に関する。

従来の技術

従来、フッ素ゴムの加硫方式としては、アミン加硫型、ポリオール加硫型、パーオキサイド加硫型の3方式が採用されている(本田、河内著:工業材料31(5)p35、鈴田、杉本著:日本ゴム協会誌51(4)p209)。

一方、シリコーンゴムの加硫方式としては、パーオキサイド加硫型、縮合加硫型、ヒドロシリル化反応を用いた付加加硫型等が典型的な方式である(ラバーケミストリー アンド テクノロジー(Rubber Chemistry and Technology)52

P 4 3 7] .

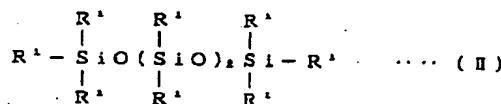
また近年、フッ素ゴムにシリコーンゴムの持つ低温特性等の特性を導入することなどを目的として、フッ素ゴムとシリコーンゴムとの共通の加硫方式であるパーオキサイド加硫剤を用いた方式等でフッ素ゴムとシリコーンゴムとを同時に加硫する方法が提案されている（後藤邦夫著：工業材料 19 (10) p 34、特公昭62-5463号公報、特公昭61-44107号公報）。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、従来のパーオキサイド加硫は下記のような問題を有するものであった。即ち、一般にパーオキサイド加硫型のフッ素ゴムにおいては、パーオキサイド加硫剤と共に加硫助剤としてトリアリルイソシアヌレートやトリアリルシアヌレート等が用いられているが、常圧熱加硫(HAV)方式を採用すると、発泡現象が激しく生じて生成するゴムがスponジ状となり、機械的強度、寸法精度、外観等の点から商品化することはできなかった。このため、パーオキサイド加硫型のフッ素

アヌレート基含有クロロシランを加水分解することにより、或いはこの加水分解により得られるシロキサンに主鎖が R^1-SiO 単位（但し、 R^1 は水素原子又は炭素数1～21の非置換もしくは置換1価炭化水素基である。）

からなるシロキサンとを塩基性触媒の存在下に反応させて再平衡化処理することにより、更にはトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体と下記一般式(II)



（但し、式中 R^1 は水素原子又は炭素数1～21の非置換もしくは置換1価炭化水素基であるが、(II)式において R^1 のうち少なくとも2個は水素原子であり、 δ は0～50の整数である。）

で示されるシロキサンとを白金族触媒の存在下に反応させることにより、 $(R^1, SiO_{1/2})$ 単位及び/又は $(R^1, SiO_{1/2})$ 単位

（ここに、 R^1 は水素原子又は炭素数1～21の

ゴムの加硫においては、コスト的には割高であるにもかかわらず加压蒸気加硫方式や加熱金型方式が主流となっており、HAV方式では加工性が良く優れた品質のゴムを得ることは困難であった。

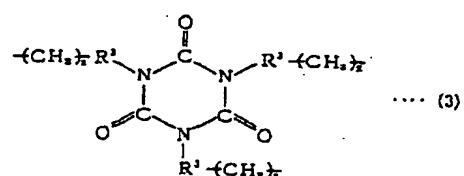
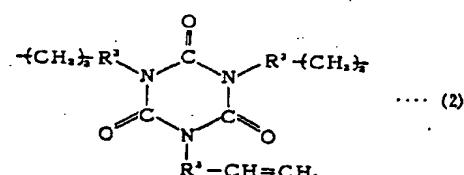
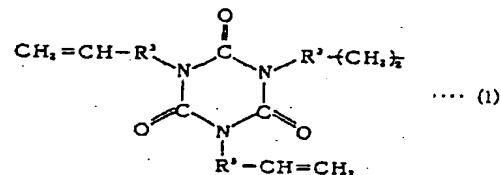
また、フッ素ゴム成分とシリコーンゴム成分とを含有するゴム組成物のパーオキサイド加硫も十分とは言い難いものであった。

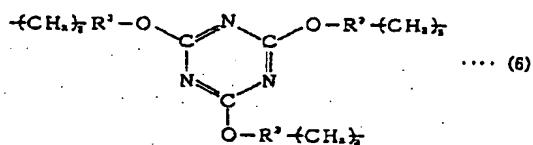
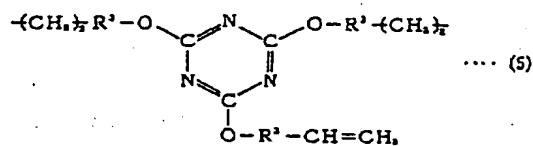
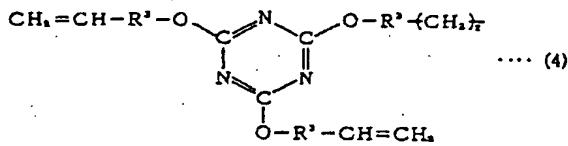
本発明は上記事情に鑑みなされたもので、パーオキサイド加硫によりフッ素ゴム組成物あるいはフッ素ゴム成分とシリコーンゴム成分とを含有するゴム組成物を十分に加硫し得、また、HAV加硫方式を有効に採用することができる加硫助剤及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び作用

本発明者は、上記目的を達成するため綴意検討を重ねた結果、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体とジメチルクロロシラン又はメチルジクロロシランとを白金族触媒の存在下に反応させることにより得られるジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシ

非置換もしくは置換1価炭化水素基である。)を含有するオルガノポリシロキサンにおいて、1分子中の少なくとも2個以上の R^1 が下記式(1)～(6)





(R^3 は $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CFCH}_2-$ 基 又は
 $-(\text{CF}_2)_n \text{OCH}_2-$ 基を示す。)

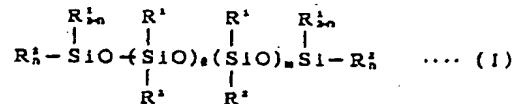
で示される含窒素有機基から選ばれる 1 種又は 2 種以上のイソシアヌレート基あるいはシアヌレート基で置換されたオルガノポリシロキサンが得られることを見い出すと共に、このオルガノポリシ

(R^3 は $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CFCH}_2-$ 基 又は
 $-(\text{CF}_2)_n \text{OCH}_2-$ 基を示す。) で示される含
窒素有機基である。また、 m は 0 ~ 50 の整数、
 n は 0, 1 又は 2 である。]

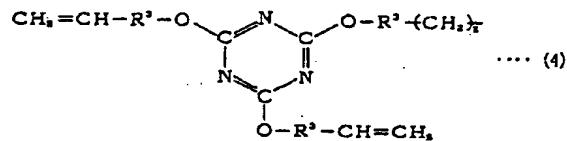
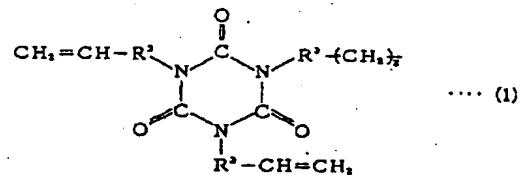
で示される 1 分子中にアリルイソシアヌレート基
又はアリルシアヌレート基を少なくとも 2 個以上
有するシロキサンが加硫助剤として優れているこ
とを見い出した。

即ち、上記シロキサンは、バーオキサイド型フ
ッ素ゴム組成物にバーオキサイド加硫剤と共に加
硫助剤として配合すると、HAV 方式を採用して
もゴム組成物を良好に加硫し得、かつフッ素ゴム
成分とシリコーンゴム成分とを含有するゴム組成
物をも十分に加硫することができ、低温特性や特
に伸び等の特性に優れたゴム特性を有するフッ素
ゴムなどの製造を可能にし得ること、また、加工
性に優れ、押出加工、カレンダーロール加工を採
用した連続長尺物の加硫成型に好適に用いられ
ること、それ故、ゴム組成物、特にバーオキサイド
加硫の加硫助剤として有用であることを知見し。

ロキサンがシリコーン変性加硫助剤として有効で
あることを見い出した。特にかかるオルガノポリ
シロキサンとしては、下記一般式 (1)



[但し、式中 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 21
の非置換もしくは置換 1 頃炭化水素基であり、
 R^1 は下記式 (1) 又は (4)



本発明をなすに至った。

従って、本発明は、1 分子中に (1) ~ (6) 式の
含窒素有機基を少なくとも 2 個以上有するシロキ
サン、好ましくは (1) 式のシロキサンからなる
シリコーン変性加硫助剤を提供する。また、本発
明はかかる加硫助剤の製造方法として、トリアリル
イソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又は
これらの誘導体とジメチルクロロシラン又はメ
チルジクロロシランとを白金族触媒の存在下に反
応させることにより得られるジアリルイソシアヌ
レート基又はジアリルシアヌレート基含有クロロ
シランを加水分解する方法、この加水分解により
得られるシロキサンと主鎖に R^1-SiO 単位 (但
し、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 21 の非置換
もしくは置換 1 頃炭化水素基である。)

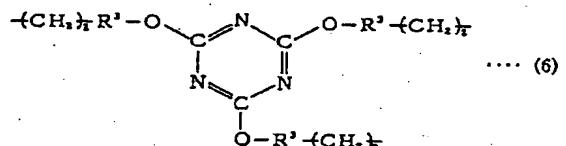
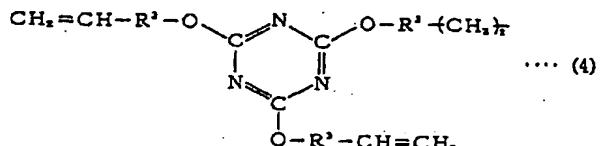
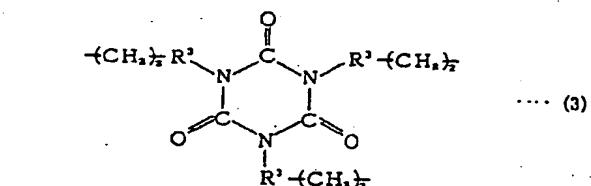
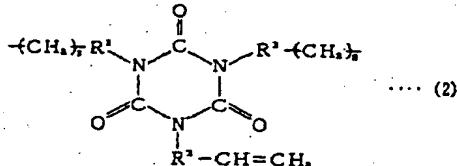
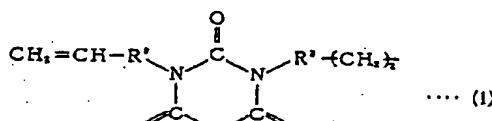
からなるシロキサンとを塩基性触媒の存在下に反
応させて再平衡化処理する方法、更にトリアリル
イソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又は
これらの誘導体と上記 (1) 式のシロキサンとを
白金族触媒の存在下に反応させる方法を提供する。

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のシリコーン変性加硫助剤は、上述したように $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位及び/又は $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位

(ここに、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 21 の非置換もしくは置換 1 個炭化水素基である。)

を含有するオルガノポリシロキサンにおいて、1 分子中の少なくとも 2 個以上、好ましくは 2 ~ 10 個の R^1 が下記式 (1) ~ (6)



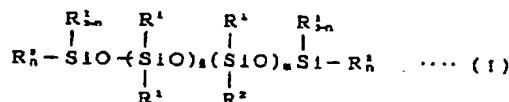
(R^1 は $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 基 又は
 $-(\text{CF}_2)_n \text{OCH}_2-$ 基を示す。)

で示される含窒素有機基から選ばれる 1 種又は 2 種以上のイソシアヌレート基あるいはシアヌレート基で置換されたオルガノポリシロキサンからなるものである。

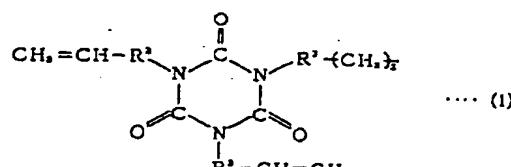
ここで、上記 $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位、 $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位における置換基 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 21、好ましくは 1 ~ 12 の非置換もしくは置換 1 個炭化水素基であり、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基や、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、3-クロロプロピル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{4n+1}$ ($n = 1 ~ 10$)、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_{4n+1}$ ($n = 1 ~ 5$)、2-シアノエチル基などが挙げられる。

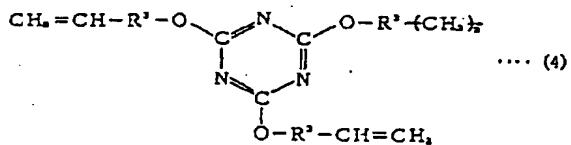
この場合、本発明の加硫助剤を構成するシロキサンは、上述したように $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位、 $[R^1, SiO_{1/2}]$ 単位の上記置換基 R^1 のうち少なくとも 2 個、好ましくは 2 ~ 10 個を上記 (1) ~ (6) の含窒素有機基から選ばれる 1 種又は 2 種以上のイソシアヌレート基あるいはシアヌレート基で置換したものである。

これらの含窒素有機基のうちでは、特にアルケニル基を 2 個有するものが好ましく、例えば下記式 (1)



(ここに、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 21、好ましくは 1 ~ 12 の非置換もしくは置換 1 個炭化水素基であり、 R^1 は下記式 (1) 又は (4)





(R^1 は $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CFCH}_2-$ 基 又は
 $-(\text{CF}_2)_n\text{OCH}_2-$ 基を示す。) で示される含
 究素有機基である。また、 n は 0 ~ 50 の整数、
 m は 0 ~ 50 の整数、 n は 0, 1 又は 2 である。) で示される 1 分子中にアリルイソシアヌレート基又はアリルシアヌレート基を少なくとも 2 個以上有するオルガノポリシロキサンがシリコーン変性加硫助剤として好適に用いられる。

この場合、本発明においては、加硫効果の点から (I) 式のシロキサン 1 分子中にバーオキサイド加硫剤との反応に供されるアリルイソシアヌレート及びアリルシアヌレート基が少なくとも 2 個以上、好ましくは 2 ~ 10 個結合していることが好適である。

更に、(I) 式のシロキサンは、加硫助剤とし

$-(2-\text{プロペノキシ})-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-\text{デカフルオロベンチル})$ イソシアヌレート等が例示される。

また、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体とジメチルクロロシラン又はメチルクロロシランとの反応割合は、モル比で 0.5 : 1 ~ 2 : 1、特に 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1 とすることが好ましい。

本発明に用いられる白金族の付加反応触媒は通常の脂肪族不飽和基とヒドロシリル基との間の付加反応を促進するいかなる触媒でもよく、例えば白金黒、アルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類又はビニルシロキサンもしくはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスфин)ロジウム等が使用されるが、特に好ましいのは白金系のものである。その添加量は上記原料(トリアリルイソシアヌレート等の化合物とシラ

て使用した場合、適用するゴムの特性を損なうことなく加硫効果を発揮し得るよう、シロキサンの長さを 2 ~ 100、好ましくは 2 ~ 10 とするもので、(I) 式中の n 及び m はそれぞれ 0 ~ 50 の整数である。

本発明に係るシロキサンは、下記の方法を用いてシロキサンにアリルイソシアヌレート基又はアリルシアヌレート基を持ち込むことにより合成することができる。

まず、第 1 の方法は、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体とジメチルクロロシラン又はメチルクロロシランとを白金族触媒の存在下で反応させてジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシアヌレート基含有クロロシランを得た後、このクロロシランを加水分解するものである。

ここで、トリアリルイソシアヌレートもしくはトリアリルシアヌレートの誘導体として具体的には、トリ-(1-トリフルオロメチル-1-フルオロ-3-ブテニル)イソシアヌレート、トリ(5

ン化合物)の合計量の 1 ppm ~ 1 重量%、好ましくは 0.01 ~ 1 重量% が好適である。

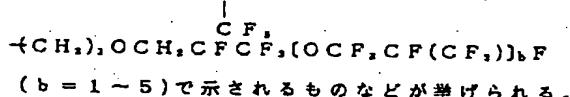
なお、上記反応はトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系溶媒などの有機溶媒中で行なうことが好ましく、また、反応条件は適宜調整し得るが、40 ~ 110 °C で 1 ~ 7 時間反応させることが望ましい。

上記反応により、ジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシアヌレート基を含有するクロロシランを得ることができるが、このクロロシランを炭酸水素ナトリウム等の弱塩基を加水分解で生成する塩酸を中和するのに必要な等モル量から 2 倍モル量で添加した水溶液を用いて 5 ~ 35 °C 程度の温度で 1 ~ 7 時間攪拌するなど、通常の方法で加水分解することにより、本発明に係る加硫助剤(シロキサン)を得ることができる。

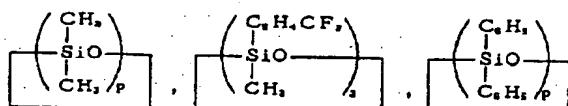
次に、第 2 の方法としては、このようにジアリルイソシアヌレート基又はジアリルシアヌレート基含有クロロシランを加水分解することにより得られたシロキサンに対し、主鎖が $R_1^{\pm} S \ddot{S} R_2^{\pm}$ 単位

からなるシロキサンを塩基性触媒の存在下に反応させて、再平衡化処理するものである。

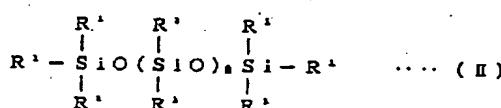
このR¹は、水素原子又は炭素数1~21、好ましくは1~12の非置換もしくは置換1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素等のハロゲン原子で置換されたもの、例えば-CF₃や、-CH₂CH₂CF₃、-CH₂CH₂C₆F₅等の-CH₂CH₂C_aF_b（a=1~10）、-(CH₂)_nOCH₂CF₃OC₆F₅等の



なお、主鎖がR¹-SiO₂単位からなるシロキサンの具体例としては、

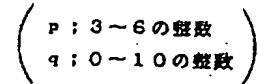
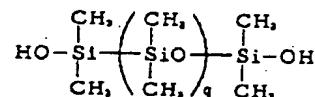


更に、第3の方法は、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート又はこれらの誘導体と下記一般式(II)。



で示されるシロキサンとを白金族触媒の存在下に反応させるものである。なお、この(II)式において、R¹は上記と同様の意味を示すが、少なくとも2個、好ましくは2~10個は水素原子である。

この場合、(II)式のシロキサンはSi-H基が末端にあることが好ましいが、シロキサンがトリアリルイソシアヌレート等の化合物との反応でゲル化せず、かつ過剰量のトリアリルイソシアヌレート等の化合物が、生成する(I)式のシロキサンの加硫助剤としての効果を損なわない範囲であれば、Si-H基がシロキサン側鎖に存在していてもよく、また、分子鎖末端基に3官能基として組み込まれたハイドロジェンシロキサンでも



等の鎖状あるいは環状のジオルガノシロキサンを例示することができる。

また反応に際しては、上記クロロシランを加水分解することにより得られたシロキサンとR¹-SiO₂単位からなるシロキサンとをモル比で0.5:1~2:1、特に0.8:1~1.2:1の割合で混合し、塩基性触媒として水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム等のシリカネット等を前記シロキサンの合計量に対して0.01~1重量%添加して反応を行なうことが好ましい。

なお、上記反応は窒素ガス中において40~110°Cで1~7時間行なうことが望ましく、反応終了後は通常の方法で反応生成物である(I)式のシロキサンを採取することができる。

差支えない。この(II)式のシロキサンとしては、例えば1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、1,1,3,5,5,-ペンタメチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロ)デシルトリシロキサン、1,1,3,5,5,-ペンタメチル-3-フェニルトリシロキサン、1,1,3,5,5,-ペンタメチル-3-(2-ヘプタデカオクチル)エチル-1,3,5-トリシロキサン等が挙げられる。

上記トリアリルイソシアヌレート等の化合物と(II)式のシロキサンとの使用割合は、モル比で0.5:1~2:1、特に0.8:1~1.2:1とすることが好ましい。

更に、白金族触媒としては、上述したものと出発原料(トリアリルイソシアヌレート等の化合物と(II)式のシロキサン)の合計量に対して0.01~1重量%となるように添加して用いることが望ましい。

なお、上記反応は、トルエン、ベンゼン、キシリレン等の芳香族系溶媒等の有機溶媒中において40~110°Cで1~7時間という反応条件で行なうことが好適である。

このようにして得られるシロキサン（シリコーン変性加硫助剤）は、パーオキサイド加硫剤と共に使用して加硫を行なっても適用するゴムの特性を損なうことなく、ゴム組成物を良好に加硫することができ、しかも加工性に優れたゴム組成物を与えるものであるが、特にフッ素ゴム成分を含有するゴム組成物、あるいはフッ素ゴム成分とシリコーンゴム成分とを併用するゴム組成物に対して有効である。

ここで、フッ素ゴム成分としては、例えば、フッ化ビニリデン又は四フッ化エチレンの単独重合体；フッ化ビニリデン及び四フッ化エチレンから選ばれる少なくとも1種と六フッ化プロピレンとからなる共重合体；フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン及び六フッ化プロピレンから選ばれる少なくとも1種とこれらと共に重合可能な单量体との

製のダイエルG-201、G-501、G-801、G-901、G-902、G-912、G-1001；旭硝子社製のアフラス200シリーズ、150シリーズ、100シリーズ等が挙げられる。

また、フッ素ゴムと併用するシリコーンゴムとしては、特に制限されず、例えば側鎖にメチル基、フェニル基又はマークリアルオロプロピル基を有するシリコーンゴム等を用いることができるが、フッ素ゴムとの相溶性からフッ素含有率が多いものが好ましい。具体的に市販されているものとしては、KE、FFシリーズ（信越化学工業社製）、SH、SRX、LSシリーズ（トーレシリコーン社製）、TSE、YE、THE、FQEシリーズ（東芝シリコーン社製）、DCシラスティック（Silastic社製）、TR、WE、HS、LSシリーズ（ダウ・コーニング社製）等が挙げられる。

シリコーンゴムの配合量は、これらのシリコーンゴムの1種を単独で又は2種以上を併用してフッ素ゴム成分100重量部に対し50部以下とすることが得られる硬化物の加工性の点からよい。

共重合体等であって、ポリアミン加硫に供することができるものである。前記のフッ化ビニリデン等と共に重合可能な单量体としては、例えば、トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル等の側鎖にエーテル結合を持つオレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；トリフルオロエチレン、モノクロルトリフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン類；パーグルオロブチルエチレン($C_2F_5CH=CH_2$)、パーグルオロヘキサエチレン($C_6F_{14}CH=CH_2$)、パーグルオロオクタエチレン($C_8F_{18}CH=CH_2$)等のフッ化アルキル基を有するオレフィン類；パーグルオロパーグルオロビニルエーテル、アルキル-フルオロビニルエーテル等のハロゲン化エーテル類；エチルビニルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。フッ素ゴムの具体例として市販されているものとしては、デュポン社製のVITON Aタイプ、Bタイプ及びGタイプ；3M社製のフローレルFC-2145、FC-2230、FC-2260、FLS-2690；ダイキン工業社

上記フッ素ゴムを含有するゴム組成物には、常法に従って、パーオキサイド加硫剤、無機充填剤、加硫助剤等を配合することができる。

ここで、パーオキサイド加硫剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイドや2,5ジメチル-2,5ビス(ヒーブチルパーオキシ)-ヘキサン等の1価の置換又は非置換のアルキル基を両末端に有する有機過酸化物、無機充填剤としては、SRF、MT等のカーボンブラック；酸化マグネシウム、酸化鉛等の金属酸化物；水酸化カルシウム等の金属水酸化物；エポキシ化合物；有機スズ化合物；アルカリ土類金属塩などが挙げられる。更に、脱酸剤；シリカ、クレー、けい素土、タルク等の充填剤；その他比較的低分子量のフッ素ゴム、フッ素変性シリコーンオイル等の可塑剤；カルナバワックス等の加工助剤；ステアリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩などの滑剤；その他フッ素ゴムに添加される各種の添加剤を添加することもできる。

なお、加硫方式としては、HAV方式を有効に

特開平3-14838 (9)

採用し得、例えば150~200°Cで10~30分間加熱すれば加硫し得る。

発明の効果

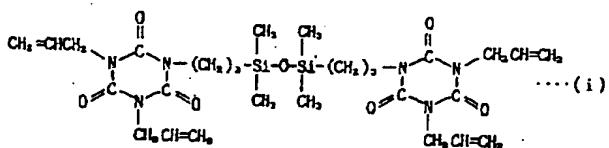
本発明のシリコーン変性加硫助剤は、バーオキサイド型フッ素ゴム組成物にバーオキサイド加硫剤と共に配合した場合、HAV方式を採用してもゴム組成物を良好に加硫し得、押出加工やカレンダロール、混練ロール等でトラブルなく加工でき、種々の加工方式を採用できる加工性に優れた高品質のゴム組成物を与えることができる。更に、本発明の加硫助剤を用いると、フッ素ゴム成分とシリコーンゴム成分とを含有するゴム組成物を満足に加硫することが可能であり、低温特性、伸び等の優れたゴム特性を有するゴムを低コストで得ることができる。

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

〔実施例1〕

第1工程

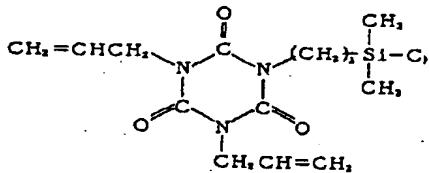
を水250mlに溶かした溶液に、第1工程で得た1-(3-(クロロジメチルシリル))プロピル-3,5-ジアリルイソシアヌレート19.0g(0.55モル)をトルエン50gに溶かした溶液を激しく攪拌しながら滴下した後、室温で3時間攪拌した。次いで、この有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、60°C/4mmHgで溶媒のトルエンを除去することにより、本発明加硫助剤(オイル状化合物)17.0g(0.0268モル、収率98%)を得た。この化合物は、赤外線吸収スペクトルによる分析から下記式(i)で示される構造の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(ジアリルイソシアヌレートプロピル)ジシロキサンであることが確認された。



〔実施例2〕

第1工程

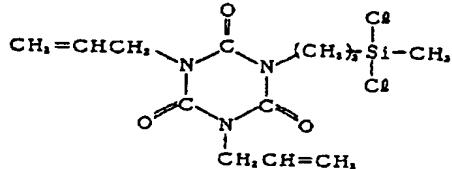
トリアリルイソシアヌレート49.8g(0.2モル)とトルエン60gとの混合物に塩化白金酸0.007gを含有するトルエン5mlを加えて100°Cに加熱し、これにジメチルクロロシラン18.9g(0.2モル)を90~110°Cの温度条件下で滴下した後、110°Cで6時間攪拌し、トリアリルイソシアヌレートとシラン化合物との1:1付加体を得た。次いで、この付加体を蒸留で分離したところ、169~175°C/4mmHgの留分19g(収率28%)を得た。この留分をNMR、IRで分析したところ、下記式で示される1-(3-(クロロジメチルシリル))プロピル-3,5-ジアリルイソシアヌレートであることが確認された。



第2工程

炭酸水素ナトリウム9.74g(0.116モル)

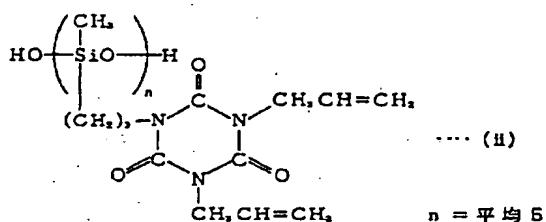
トリアリルイソシアヌレート49.8g(0.2モル)とトルエン60gとの混合物に塩化白金酸0.007gを含有するトルエン5mlを加え、更にメチルジクロロシラン23.0g(0.2モル)を90~110°Cの温度条件下で滴下した後、110°Cで6時間攪拌し、沸点160°C/3mmHgの留分としてトリアリルイソシアヌレートとシラン化合物との1:1付加体14.5g(収率20%)を単離した。この付加体をNMR、IRで分析したところ、下記式で示される1-(3-(ジクロロメチルシリル))プロピル-3,5-ジアリルイソシアヌレートであることが確認された。



第2工程

炭酸水素ナトリウム7.1g(0.085モル)を水200mlに溶かした溶液に、第1工程で得られた1-(3-(ジクロロメチルシリル))プロピル

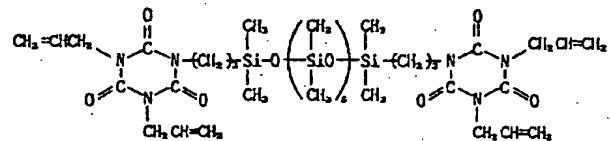
-3,5-ジアリルイソシアヌレート 14.5 g をトルエン 50 g に溶かした溶液を滴下した後、室温で 3 時間攪拌した。次いで、この有機層を分離して水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下でトルエンを除去することにより、本発明加硫助剤（下記式（ii）で示される構造を有するジアリルイソシアヌレートプロピル基を有するポリシロキサン）を粘稠なオイルとして 11.7 g (収率 95%) 得た。



【実施例 3】

オクタメチルシクロテトラシロキサン 3.7 g (Si 単位 0.5 モル) と実施例 1 で得られた（i）式の 1,1,3,3-テトラメチル-1,3-

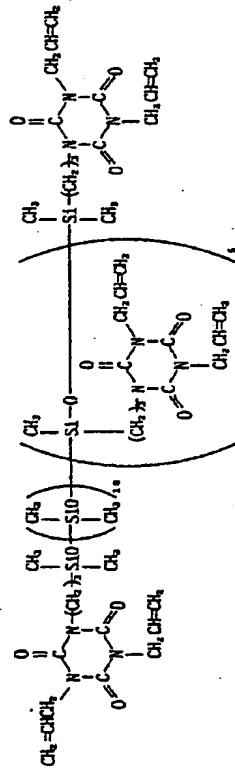
ビス(ジアリルイソシアヌレートプロピル)ジシロキサン 3.8, 3 g (Si 単位 0.2 モル) とをフラスコに入れ、120°C で窒素ガスを流しながら 1 時間攪拌した後、10% の水酸化カリウムを含むシリコネット 0.7 g を添加し、150°C に昇温して 6 時間反応を行なった。反応終了後、トルエン 150 mL で希釈し、水洗して水酸化カリウムを除き、減圧下 (150°C / 4 mmHg) にトルエンと低沸留分を除去することにより、淡黄色透明な本発明加硫助剤（オイル状化合物）6.2 g を得た。この化合物は、赤外線吸収スペクトルによりジアリルイソシアヌレート基を有する下記構造のシロキサンであることが確認された。



【実施例 4】

オクタメチルシクロテトラシロキサン 14.8 g (Si 単位 0.2 モル)、実施例 1 で得た（i）

式のジシロキサン 7.7 g (Si 単位 0.04 モル) 及び実施例 2 で得た（ii）式のポリシロキサン 30.9 g (Si 単位 0.1 モル) をフラスコに仕込み、10% の水酸化カリウムを含むシリコネット 0.6 g を用いて実施例 3 と同様の方法で反応を行なうことにより、淡黄色透明な本発明加硫助剤（オイル状化合物）5.2 g を得た。この化合物は、赤外線吸収スペクトルによりジアリルイソシアヌレート基を有する下記構造のシロキサンであることが確認された。



〔実施例5〕

トリアリルイソシアヌレート99g(0.4モル)をトルエン100mlに溶解した溶液に塩化白金酸0.007gを含むトルエン溶液5mlを加え、100~110°Cに昇温した後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン26.8g(0.2モル)を1~1.5時間かけて滴下し、次いで120~130°Cで1.2時間攪拌した。更に、トルエンを留去しながらこの反応混合物を200°Cまで昇温した後、150°C/4mmHgで残りのトルエンと低沸留分を除去することにより、粘稠な黄色透明の本発明加硫助剤(オイル状化合物)120gを得た。

この化合物の赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。このスペクトルから、2200cm⁻¹付近(Si-H)の吸収が消失し、1700cm⁻¹(>C=O)、3190cm⁻¹、1650cm⁻¹(-CH₂CH=CH₂)の吸収が認められる。

〔実施例6〕

トリアリルイソシアヌレート224g(0.8モル)及び1,1,3,3-テトラメチルジシロキ

(-CH₂CH=CH₂)の吸収が認められる。

〔実施例8〕

トリアリルイソシアヌレート112g(0.45モル)及び1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン20.1g(0.15モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤(アリルイソシアヌレート基を有するシロキサン)128gを得た。

その赤外線吸収スペクトルの結果は下記の通りである。

2200cm⁻¹(Si-H)消失
3200cm⁻¹、1650cm⁻¹(-CH₂-CH=CH₂)確認

〔実施例9〕

トリアリルイソシアヌレート149g(0.6モル)及び1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン56.4g(0.2モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤(アリルイソシアヌレ

サン40.2g(0.3モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤(アリルイソシアヌレート基を有するシロキサン)256.2gを得た。

第2図にこの化合物の赤外線吸収スペクトルを示す。この化合物の赤外線吸収スペクトルから、2200cm⁻¹付近(Si-H)の吸収が消失し、1700cm⁻¹(>C=O)、3190cm⁻¹、1650cm⁻¹(-CH₂CH=CH₂)の吸収が認められる。

〔実施例7〕

トリアリルイソシアヌレート199g(0.8モル)及び1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン28.8g(0.2モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤(アリルイソシアヌレート基を有するシロキサン)220gを得た。

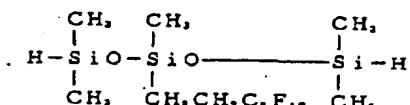
第3図にこの化合物の赤外線吸収スペクトルを示す。この化合物の赤外線吸収スペクトルから、2200cm⁻¹付近(Si-H)の吸収が消失し、1700cm⁻¹(>C=O)、3190cm⁻¹、1650cm⁻¹

(-CH₂CH=CH₂)の吸収が認められる。

この化合物の赤外線吸収スペクトルの結果は、2200cm⁻¹付近(Si-H)の吸収が消失し、1700cm⁻¹(>C=O)、3190cm⁻¹、1650cm⁻¹(-CH₂CH=CH₂)の吸収が認められるものであった。

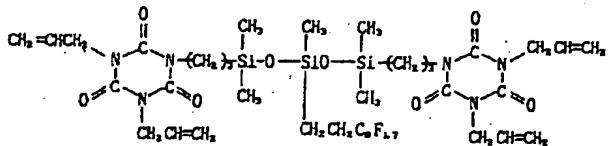
〔実施例10〕

トリアリルイソシアヌレート149g(0.6モル)及び下記式



で示される1,1,3,5,5-ペンタメチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル)-1,3,5-トリシロキサン128g(0.2モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、下記式で示される本発明加硫助剤(アリルイソシアヌレート基を有するシロキサン)263gを得た。

特開平3-14838 (12)



その赤外線吸収スペクトルの結果を第4図に示す。この結果から、 2200 cm^{-1} (S i - H) が消失し、 1700 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)、 3200 cm^{-1} 、 1850 cm^{-1} ($-\text{CH}_2, -\text{CH}=\text{CH}_2$) の吸収が確認された。

[实施例 1 1]

トリアリルイソシアヌレート 149 g (0.6 モル) 及び 1,1,3,5,5-ペンタメチル-3-フェニル-1,3,5-トリシロキサン 54 g (0.2 モル) を用いて実施例 5 と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤 (アリルイソシアヌレート基を有するシロキサン) 195 g を得た。

その赤外線吸収スペクトルの結果は下記の通りである。

2200cm^{-1} (Si-H) 消失

〔实施例 14〕

トリス-(5-(2-プロペノキシ)-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-デカフルオロベンチル)イソシアヌレート209g(0.2モル)及び1,1,3,5,5-ペンタメチル-3-(ヘプタデカフルオロデシル)-1,3,5-トリシロキサン64g(0.22モル)を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加硫助剤(イソシアヌレート変性シロキサン)252gを得た。

なお、実施例12～14の化合物の赤外線吸収スペクトルの結果はいずれも 2200 cm^{-1} 附近 ($\text{Si}-\text{H}$) の吸収スペクトルが消失し、 1700 cm^{-1} 、 3200 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) の吸収が認められた。

(实验例1)

実施例10で得られたアリルイソシアヌレート基含有シロキサンを用いてフッ素ゴムを加硫させた。手順は以下の通りである。

フッ素ゴム (G-801、ダイキン工業社製)

(寒症例 1-2)

1700 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$) , 3200 cm^{-1} ,
 1650 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 碳链

[实施例 1.2]

トリアリルイソシアヌレート 50 g (0.2 モル) 及び 1,1,3,5,5-ペンタメチル-3-(ヘプタデカフルオロデシル)-1,3,5-トリシリキサン 64 g (0.1 モル) を用いて実施例 5 と同様の方法で反応を行うことにより、本発明加成助剤 (アリルイソシアヌレート基含有シロキサン) 111 g を得た。

(案例例 131)

トリス-(1-トリフルオロメチル-1-フルオロ-3-ブテニル)イソシアヌレート¹ 10 g
 (0.2モル) 及び 1,1,3,5,5-ペンタメチル-3-(ヘプタデカフルオロデシル)-1,3,5-トリシロキサン⁶ 4 g (0.2モル) を用いて実施例5と同様の方法で反応を行なうことにより、本発明加成助剤(イソシアヌレート変性シロキサン)¹ 6.5 gを得た。

100重量部に対して、MTカーボンブラック
 (N-990 Can Carb社製) 20重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチル)ペルオキシヘキサン(バーへキサ2.5B日本油脂(株)製)1.5重量部、Ca(OH)₂(カルディック2000近江化学(株)製)5重量部、実施例10で合成したアリルイソシアヌレート基含有シロキサン15重量部を加えて、ゴム混練り用ロール上で混合し、混合物を得た。その混合物の加硫特性をオーレイングディスクレオメータ(ASTM-100型、東洋精機製)を用いて175°Cでのトルクの増減を測定することにより評価した。

比較のため、実施例 10 のシロキサンの代りに
トリアリルイソシアヌレート (TAIC) をフッ
素ゴム (G-801, ダイキン工業社製) 100
重量部に対して 4 重量部用いた以外は同様に加硫
ゴムの評価を行なった。

結果を第5図に示す。なお、第5図において、Aは実施例10のシロキサンを用いた場合、Bは

トリアリルイソシアヌレートを用いた場合である。

第5回の結果より、本発明のシリコーン変性加硫助剤を用いた場合、トリアリルイソシアヌレートを用いた場合に比較して加硫が速いことが認められる。

【実験例2】

第1表に示す配合組成をロール混練りした後、得られたゴム組成物を170℃で15分間プレス加硫し、厚さ2mmのゴムシートを得た。得られたゴムシートを200℃で24時間オープン加硫し、このゴムについて、JIS-K6301に準拠した方法で物性を評価した。

評価結果を第1表に併記する。

第 1 表

	1	2	3	4	5
配合組成(重量部)	フッ素ゴム(1)	100	100	100	100
	フッシリコーンゴム(2)	—	—	—	50
	トリアリルイソシアヌレート	4	—	—	—
	M.Tカーボンブラック(3)	20	11	—	11
	フュームドシリカ(4)	—	—	20	—
	バーオキサイド加硫剤(5)	3	3	3	3
	水酸化カルシウム(6)	—	4	4	4
物性	シリコーン変性加硫助剤(7)	—	6	6	6
	硬 度	70	74	73	65
	引張り強度 (kg/cm ²)	183	189	162	195
	伸 び (%)	168	484	521	595
	引き裂き強度 (kg/cm)	14	18	16	16

(1) G-912, ダイキン工業社製

(2) FE-381-u, 信越化学工業社製

(3) N-980, Can Carb社製

(4) エロジル200, 日本エロジル社製

(5) 2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチル)ペル

オキシヘキサン, パーヘキサ2.5B, 日本油脂㈱製

(6) カルディック2000, 近江化学㈱製

(7) 実施例10で得られたもの

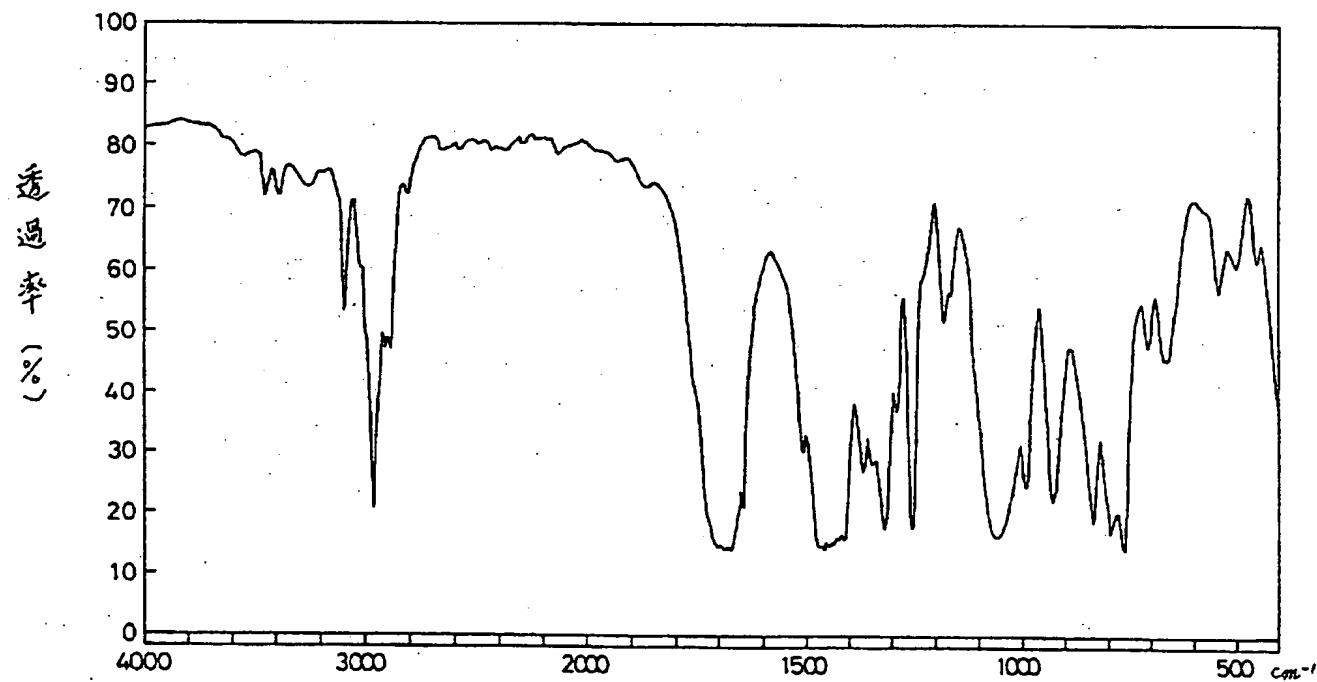
第1表の結果より、本発明のシリコーン変性加硫助剤を用いて加硫した場合、従来のトリアリルイソシアヌレートを用いて加硫したものに比較して硬度、引張強度、引き裂き強度の諸物性では変わらないが、伸びを大幅に向上去させることができることが認められる。

4. 図面の簡単な説明

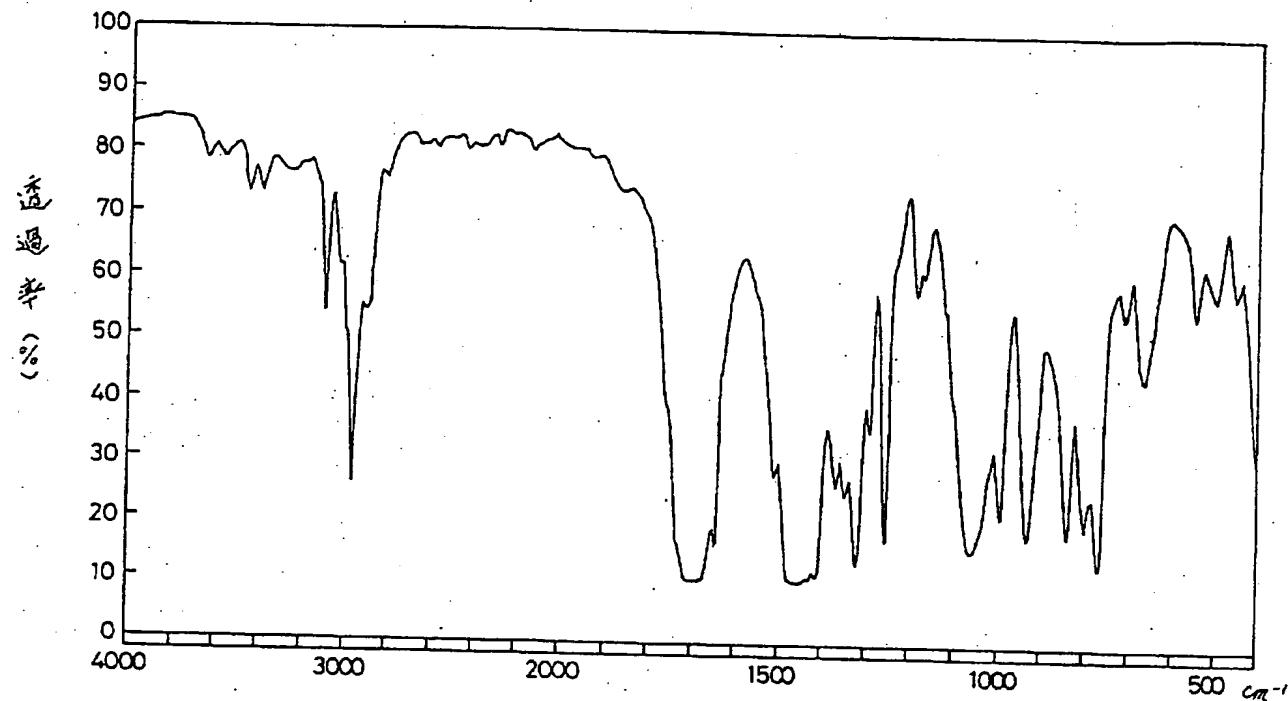
第1図乃至第4図はそれぞれ実施例5、6、7、10のシロキサンの赤外線吸収スペクトル、第5図は本発明加硫助剤とトリアリルイソシアヌレートを用いた場合の加硫特性を示すグラフである。

出願人 信越化学工業株式会社
 代理人 弁理士 小島 隆司
 (他1名)

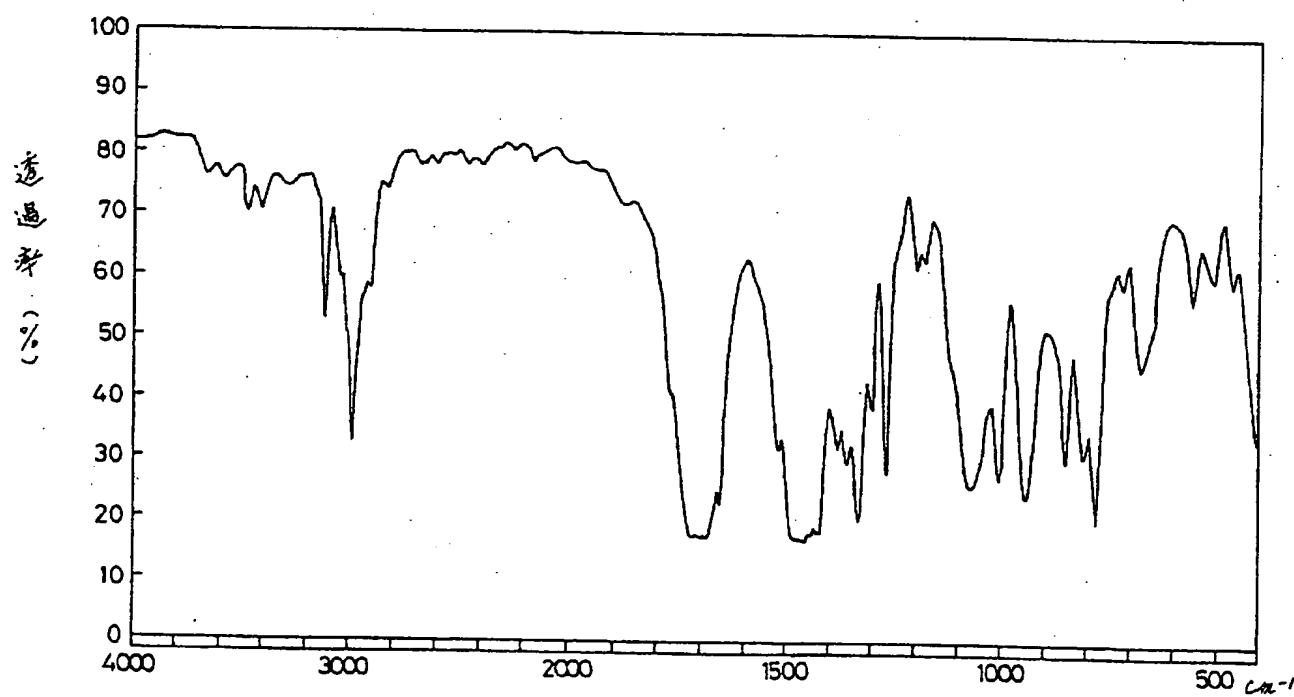
第1図



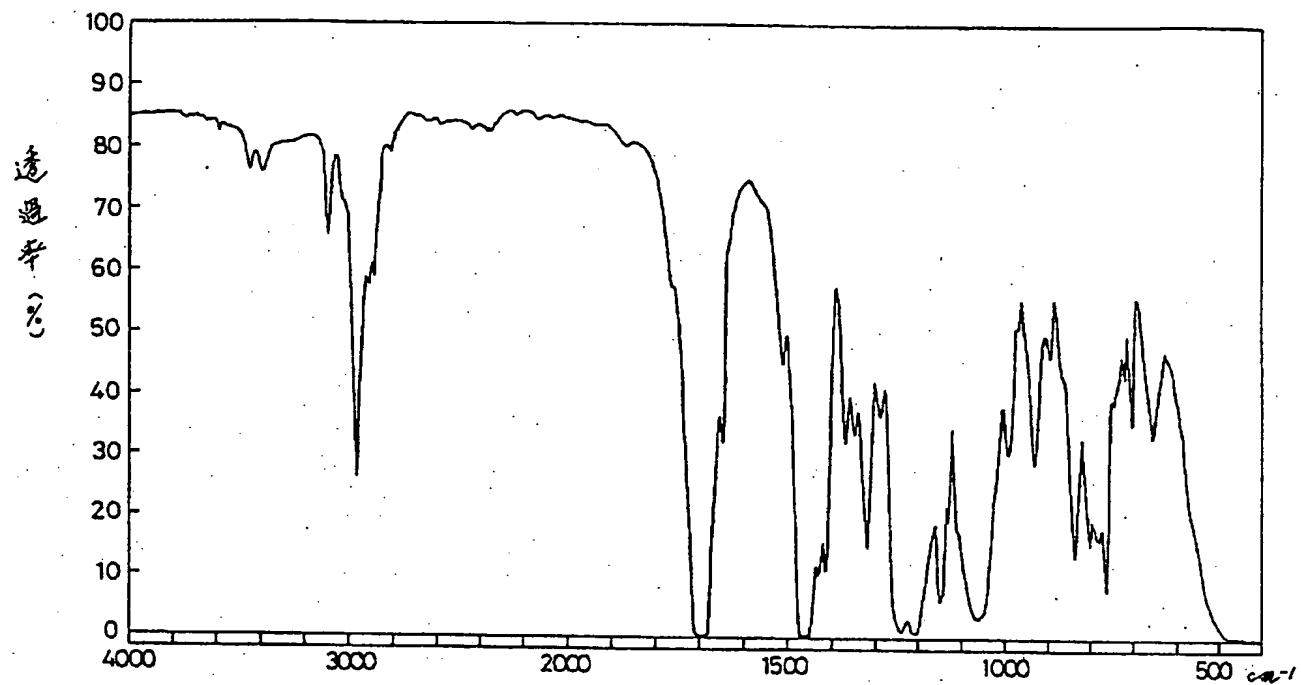
第2図



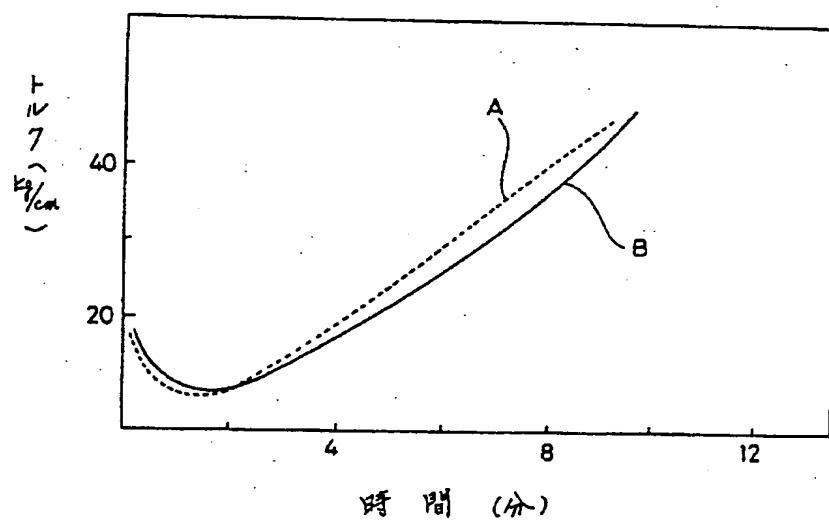
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
C 08 L 101/00 L T A 6779-4 J
//(C 08 L 27/12
83:08)
(C 08 L 83/04
83:08)
(C 08 L 101/00
83:08)

⑦発明者 藤木 弘直 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内